



TITLE:

## 4.単純液体金属の圧縮率・熱膨張係数の微視的理論(液体金属の構造および物性に関するシンポジウム,研究会報告)

AUTHOR(S):

長谷川, 正之; 渡部, 三雄

---

CITATION:

長谷川, 正之 ...[et al]. 4.単純液体金属の圧縮率・熱膨張係数の微視的理論(液体金属の構造および物性に関するシンポジウム,研究会報告). 物性研究 1972, 17(4): 286-291

ISSUE DATE:

1972-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88396>

RIGHT:

この取扱いは、溶媒を誘電率  $D$  の連続媒体としていること、 $Z$  のとり方に任意性が残っていること、溶媒和エネルギーを自由エネルギーで代用していることなど問題点があるが、水溶液の水和現象に似た簡単な取扱いで整理できることは興味のあることである。なお、 $\Delta\bar{H}_e$ ,  $D$  の値の妥当性については、この実験だけからは言えない。

- 1) T.Maekawa, T.Yokokawa and K.Niwa

J.Chem.Thermodynamics, 3 (1), 143(1971)

ibid 3 (9), (1971) inpress

ibid 4 (1), (1972) inpress

- 2) M.Hansen, and K. Anderko, Constitution of Binary Alloys,

McGraw-Hill : New York, (1958).

#### 4. 単純液体金属の圧縮率・熱膨張係数の微視的理論

東北大理 長谷川正之, 渡部三雄

以前我々は単純液体金属の圧縮率について理論計算を行ったが<sup>1)</sup>, 今回は更にその定式化に基いて行った熱膨張係数についての予備的な計算結果を報告する。

対象は電子・イオン相互作用に擬ポテンシャル理論が適用できるような単純金属に限定する。擬ポテンシャルについて 2 次摂動の範囲内ではイオン系 (イオン数  $N$ , 体積  $V$ ) の運動に対するポテンシャル・エネルギーはフーリエ変換の形で次のようにイオンの座標を含まない項とイオン間二体相互作用との和で書き表わすことができる:

$$U = Nu_0(n) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} V^{-1} u(\mathbf{q}, n) \sum_{i \neq j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (1)$$

$n$  は伝導電子数密度 ( $n = NZ/V$ ),  $u(\mathbf{q}, n)$  は有効イオン間相互作用の単位体積におけるフーリエ変換であり伝導電子による遮蔽効果を通じて  $n$  にも依存する。  $u_0(n), u(\mathbf{q}, n)$  はそれぞれ次のように与えられる<sup>1)</sup> (以下では atomic unit  $\hbar = 2m = e^2/2 = 1$  を使う) :

$$u_0(n) = Z u_{el} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{q^2}{8\pi V} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v_i(q)|^2 - \frac{Z}{2} \cdot \frac{n}{\pi(0)} \quad (2)$$

$$u(\mathbf{q}, n) = \frac{8\pi Z^2}{q^2} + \frac{q^2}{8\pi} \left\{ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right\} |v_i(q)|^2. \quad (3)$$

ここで  $u_{el}$  は電子ガス (1電子当り) のエネルギー,  $\epsilon(q)$  は電子ガスの遮蔽関数,  $\pi(q)$  は偏極関数 ( $\epsilon(q) = 1 + (8\pi/q^2) \pi(q)$ ),  $v_i(q)$  は電子・イオン相互作用  $v_i(r)$  のフーリエ変換である。実際の計算では  $v_i(r)$  に対しては簡単な empty core potential を採用する<sup>2)</sup>。

(1)式を用いると系の圧力  $P$  は次のように与えられる<sup>1)</sup> :

$$P = \rho k_B T - N \frac{du_0(n)}{dV} - \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{d}{dV} \{ V^{-1} u(\mathbf{q}, n) \} [S(q) - 1 + N \delta_{\mathbf{q}, 0}] \quad (4)$$

ここで  $\rho$  はイオン数密度,  $S(q)$  は構造因子, そして  $d/dV$  は次のように定義される :

$$\frac{d}{dV} = \left( \frac{\partial}{\partial V} \right)_{\mathbf{q}, n} - \frac{\mathbf{q}}{3V} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right)_{\mathbf{v}, n} - \frac{n}{V} \left( \frac{\partial}{\partial n} \right)_{\mathbf{V}, \mathbf{q}} \quad (5)$$

圧縮率は(4)式を更に体積微分することによって求めることができる。圧縮率については以前に報告したから, ここでは熱膨脹係数を調べよう。

熱膨脹係数  $\alpha_P$  は,

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha_T \cdot \gamma_V \quad (6)$$

と書ける。 $\alpha_T$  は等温圧縮率,  $\alpha_V$  は圧力温度係数である:

$$\alpha_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \alpha_V \equiv \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (7)$$

$\alpha_T$  の計算については以前に示したから, ここでは  $\alpha_V$  の計算について簡単に述べる。(4)式からただちに  $\alpha_V$  は次のように与えられる:

$$\alpha_V = \rho K_B - \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{d}{dV} \{ V^{-1} u(\mathbf{q}, n) \} \left( \frac{\partial S(\mathbf{q})}{\partial T} \right)_V \quad (8)$$

伝導電子の縮退温度は今考えている温度(融解温度近傍)にくらべて十分高いから電子の分布関数を通じての温度変化による寄与は無視した。従って  $\alpha_V$  はイオンの運動エネルギーの温度変化による寄与( $\rho K_B$ )と構造因子の温度変化に由来する寄与(第2項)との和で表わされる。 $S(\mathbf{q})$ を  $V$  と  $T$  との関数( $\mathbf{q}$ はパラメーター)と考えれば

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

これから

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \alpha_P V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (9)$$

$(\partial S / \partial T)_P, (\partial S / \partial V)_T$  はそれぞれ  $S(\mathbf{q})$  の温度変化および圧力変化の実験から知ることができるが, 計算に使える程度の詳しい結果はまだ得られていない。そこで我々は剛体球系に対する Percus - Yevick(PY)理論で求められた  $S(\mathbf{q})$  に基いて  $(\partial S / \partial T)_V$  を評価して  $\alpha_V$  を計算してみよう。

PY理論では  $S(\mathbf{q})$  は唯一のパラメーターである packing fraction  $\eta$  によって決る。<sup>3)</sup>したがって  $\eta$  を熱力学的変数の関数とみなすことができる。すなわち,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial \eta} \right) \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_P, \quad (10)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial S}{\partial \eta} \right) \left( \frac{\partial \eta}{\partial V} \right)_T = -\frac{\eta}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial \eta} \right). \quad (11)$$

(10) および (11) 式を (9) 式に代入すれば

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left\{\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_P + \alpha_P \eta\right\} \left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right). \quad (12)$$

$\partial S / \partial \eta$  は P-Y 理論の  $S(q)$  からただちに求められるから残された問題は  $(\partial \eta / \partial T)_P$  を評価することである。これは  $S(q)$  の温度変化が実験値と合うように  $\eta$  の温度変化を与えることによって評価する方法もあるが、ここで  $S(q \rightarrow 0)$  の性質を使って圧縮率の温度変化から評価した結果を示そう。すなわち

$$S(q \rightarrow 0) = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2} = \rho k_B T \chi_T, \quad (13)$$

これから

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_P = & -\frac{(1+2\eta)^3}{4(1-\eta)^3(2+\eta)} \cdot \rho k_B \chi_T \\ & \times \left\{1 - \frac{2T}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_P + \frac{T}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_P\right\} \end{aligned} \quad (14)$$

と表わされる。ここで  $\chi_T = r / \rho M c^2$  を使った。 $r$  は比熱の比 ( $C_P / C_V$ )、 $c$  は音速、 $M$  はイオンの質量である。ここで

$$r = 1 + \frac{c^2 \alpha_P^2 M T}{C_P} \quad (C_P: \text{モル比熱}) \quad (15)$$

と表わされるから  $r$  の温度依存性は主としてその線型依存性からくると考えてよいだろう。すなわち

$$\frac{T}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_P \approx \frac{r-1}{r} \quad (16)$$

この近似は 10% 程度の範囲内で正しいと思われる、したがって  $(\partial \eta / \partial T)_P$  に対しては 1% 程度の誤差を与えるだけであろう。(16) 式の近似のもとで  $r$ 、 $\chi_T$  および  $(-1/c)(\partial c / \partial T)_P$  に実験値<sup>5)</sup>を使い  $\eta = 0.45$  とおいて計算した  $(\partial \eta / \partial T)_P$  の値を表-1 に示しておこう。Na および Rb に対しては Ashcroft-Lekner<sup>3)</sup> および Jarzynski et al<sup>4)</sup> が直接  $\chi_T$  の温度変化から  $\eta$  の温度変化を評価したが((13)式)、これは我々の結果とよく一致している。

表一 I  $-(\partial\eta/\partial T)_P$  の計算値 ( (14) 式 )

( 単位 :  $10^{-4} \cdot K^{-1}$  )

Na	K	Rb	Cs	Zn	Al	Pb
3.27	3.68	3.96	4.47	1.21	1.04	0.84

このようにして求められた  $(\partial\eta/\partial T)_P$  および  $\alpha_P$  の実験値を (12) 式に用いて  $(\partial S/\partial T)_V$  を評価する。その結果を使って (8) 式から計算した  $r_V$  の値が表一 II に示してある。表から明らかなようにアルカリ金属に対しては実験値とのかなりよい一致が得られた。Zn に対しては一致はあまりよくない、また他の多価金属に対しがは (8) 式の積分の収束性が悪く結果を評価することができなかった。表一 II には更に P Y 理論の構造因子 ( $\eta=0.45$ ) を使って計算した  $x_T$  の値も与えてある<sup>1)</sup>。  $\alpha_P$  は (16) 式からただちに計算できる。アルカリ金属に対してはこのようにして計算された  $x_T$  および  $\alpha_P$  の実験<sup>5)</sup> との一致は満足すべきものである。多価金属に対してはより信頼のおける  $(\partial S/\partial T)_V$  の評価の方法が必要であろう。

更に詳しい計算や考察はいずれ発表されるであろう。

表一 II  $r_V$ ,  $x_T$  および  $\alpha_P$  に対する計算値と実験値との比較,

( ) は実験値

	$r_V$ ( $10^6 \cdot \text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot K^{-1}$ )	$x_T$ ( $10^{-12} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dyn}^{-1}$ )	$\alpha_P$ ( $10^{-4} \cdot K^{-1}$ )
Na	15.8 ( 13.0 )	18.3 ( 18.6 )	2.89 ( 2.42 )
K	8.10 ( 7.59 )	39.9 ( 38.2 )	3.23 ( 2.90 )
Rb	6.07 ( 6.86 )	57.4 ( 49.3 )	3.48 ( 3.38 )
Cs	4.80 ( 5.74 )	81.2 ( 68.8 )	3.90 ( 3.95 )
Zn	10.1 ( 56.0 )	1.89 ( 2.50 )	1.91 ( 1.40 )
Al	— ( 47.9 )	2.00 ( 2.42 )	— ( 1.16 )
Pb	— ( 33.5 )	3.05 ( 3.49 )	— ( 1.17 )

参 考 文 献

- 1) M.Hasegawa and M.Watabe : to be published in J. phys. Soc. Japan 32 No1 (1972)
- 2) N.W.Ashcroft : phys. Letters 23 (1966) 48  
; J. phys. C ( Proc. Phys. Soc.) 1 (1968) 232.
- 3) N.W.Ashcroft and J.Lekner : Phys. Rev. 145 (1966) 83.
- 4) J.Jarzynski et al : Phys. Rev. 178 (1969) 288.
- 5) G.M.B.Webber and R.W.B. Stephens : Physical Accoustics edited by W.P.Mason ( Academic Press, New York, 1968) Vol. WB , P.53.

5. 液体金属の圧縮率と構造因子

原 研 千 原 順 三

液体金属と非金属液体のちがいが, dynamic structure factor や structure factor にどのようにあらわれるか否かは, 今まででは, 実験的にも理論的にも明確ではない。ここで液体金属をイオンと電子の mixture として, 電子についてのみ量子力学的にとりあつかう。

イオンの density response functionは,

$$\chi_Q^{11}[Z] = \frac{\chi_1^0(Q, Z)}{1 - n_1 \beta v_1^*(Q, Z) \chi_1^0(Q, Z)} \quad (1)$$

とかける。ここで,

$$v_1^*(Q, Z) = v_1 \left\{ 1 - \frac{v_{12}}{v_1 v_2} \frac{\epsilon_2^{-1}}{\epsilon_2} \right\}$$

$$n_1 \beta v_1 = -(H_1 + H_1 H_2 U_2 - H_{12} H_{21} U_2) / \Delta$$